

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-221510

(43)Date of publication of application : 30.09.1991

(51)Int.Cl. C08F214/18
C08F 2/44

(21)Application number : 02-286012 (71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 25.10.1990 (72)Inventor : MOORE ALBERT L

(30)Priority

Priority number : 89 426931 Priority date : 26.10.1989 Priority country : US

(54) PEROXIDE-CURABLE FLUOROELASTOMER HAVING BROMINE AND IODINE CURED SITE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject elastomer for molded parts excellent in strength and processability by copolymerizing fluoroolefic, vinylidene fluoride or fluoroolefin containing a specified amt. of bromine in the presence of a specific iodinated compd.

CONSTITUTION: The max. 3% by wt. of the total monomer of a component (A) composed of a polymer repeating unit such as fluoroolefin or fluorovinyl ether and containing bromine becoming 0.1-1.0% by wt. of a fluoroelastomer and at least 97% by wt. of the total monomer of a polymer repeating unit (B) such as vinylidene fluoride or 2-8C fluoroolefin copolymerizable therewith are copolymerized in the presence of a radical generation source and an iodine compd. represented by RIn (wherein R is a 1-8C fluorocarbon or chlorofluorocarbon; and n is 1 or 2) to obtain the objective elastomer.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-221510

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 F 214/18
2/44

識別記号

MKK
MCR

庁内整理番号

7602-4J
8215-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)9月30日

審査請求 有 請求項の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 臭素およびヨウ素硬化部位を持つペルオキシド硬化性フルオロエラストマーおよびクロロフルオロエラストマー、およびその製造法

⑯ 特 願 平2-286012

⑰ 出 願 平2(1990)10月25日

優先権主張 ⑱ 1989年10月26日 ⑲ 米国(US) ⑳ 426931

㉑ 発 明 者 アルバート・ロイド・アメリカ合衆国デラウェア州19810ウィルミントン・オームーア ルドオーチャードロード 2213

㉒ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケットン・デ・ニモアス・ア ストリート 1007
ンド・カンパニー

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

臭素およびヨウ素硬化部位を持つペルオキシド硬化性フルオロエラストマーおよびクロロフルオロエラストマー、およびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 式 R_1n 。【式中、 R は炭素数1-8のラジカルでありフルオロカーボンおよびクロロフルオロカーボンから成る群より選び、 n はヨウ素であり、 n は1または2である】のヨウ素化合物の存在下で連続乳重合により製造したペルオキシド硬化性フルオロエラストマーであって、該ヨウ素がフルオロエラストマーの実質的な数の末端位に結合し、ヨウ素化合物の量はフルオロエラストマー中のヨウ素が少なくとも0.1重量%となるのに十分な量であり、

(a) 成分(a)および(b)の全重量に基づいて、最高3重量%の、フルオロオレフィンおよびフルオロビニルエーテルから成る群より選んだポリマー繰り返し単位、ここに該単位はフルオロエ

ラストマー中の臭素が0.1-1.0重量%となる量の臭素を含む；および

(b) 相補的に、成分(a)および(b)の全重量に基づいて、少なくとも97重量%の；

(1) フッ化ビニリデンのポリマー繰り返し単位、およびそれと共重合可能な1種以上のフルオロオレフィンのポリマー繰り返し単位、ここに該フルオロオレフィンは炭素数が2-8で少なくとも炭素と同数のフッ素を持つ、および任意にペルフルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテルのポリマー繰り返し単位、又は

(2) 32-60モル%の四フッ化エチレンのポリマー繰り返し単位、20-40モル%のペルフルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテルの繰り返し単位、および10-40モル%のエチレンのポリマー繰り返し単位、から成る事を特徴とする組成物。

2. 実質的な数の鎖がヨード基によって末端を形成しているペルオキシド硬化性フルオロエラストマー製造のための連続乳重合法であって、

(a) 成分(a)および(b)の全重量に基づいて、最高3重量%の、フルオロオレフィンおよびフルオロビニルエーテルから成る群より選んだポリマー繰り返し単位、ここに該単位はフルオロエラストマー中の臭素が0.1-1.0重量%となる量の臭素を含む；および

(b)成分(a)および(b)の全重量に基づいて、少なくとも97重量%の：

(1) フッ化ビニリデンのポリマー繰り返し単位、およびそれと共重合可能な1種以上のフルオロオレフィンのポリマー繰り返し単位、ここに該フルオロオレフィンは炭素数が2-8で少なくとも炭素と同数のフッ素を持つ、および任意にペルフルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテルのポリマー繰り返し単位、又は

(2) 32-60モル%の四フッ化エチレンのポリマー繰り返し単位、20-40モル%のペルフルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテルの繰り返し単位、および10-40モル%のエチレンのポリマー繰り返し単位、をラジカル

重合特性を有しており、射出成型シャフトシール、ガスケットおよび他の成型部品の製造に有用である。このフルオロエラストマーは、連続乳化重合法によって製造される。

発明の分野

本発明は、物理的特性が高められたフルオロエラストマー、およびそのようなフルオロエラストマーの製造法に関する。特に本発明は、ポリマー鎖に沿った無作為な点および鎖の末端に硬化部位を形成するためにヨウ素化合物の存在下で重合された臭素を含んだフルオロエラストマーおよびクロロフルオロエラストマー、およびそのようなエラストマーの連続的製造法に関する。

フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンおよび任意に四フッ化エチレンのコポリマーのようなフッ化ビニリデンを基にしたフルオロエラストマーは、非常に商業的成功をおさめ、U.S.特許3,878,65に記述されているように、ビスフェノール硬化系の使用により架橋することが出来る。

それまで処理可能であったものよりも高い展度

発生源および式 RIn [式中、Rは炭素数1-8で、フルオロカーボンおよびクロロフルオロカーボンより選び、nは1又は2である]で表されるヨウ素化合物の存在下で共重合させることを特徴とする方法。

3. 発明の詳細な説明

ヨウ素が実質的な数のフルオロエラストマーの末端位と結合しており、最高3重量%のフルオロオレフィンおよびペルフルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテルより選んだ臭素含有単位、および相補的に少なくとも97重量%のフッ化ビニリデン、1種以上のフルオロオレフィン、および任意にペルフルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテルの単位、又は四フッ化エチレン、ペルフルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテルおよびエチレンの単位から成る、ペルオキシド硬化性フルオロエラストマーおよびクロロフルオロエラストマーをヨウ素化合物の存在下で製造する。得られたフルオロエラストマーは、改良された加工性、優れた強度、および圧縮永久

の四フッ化エチレンおよび、それに対応して、低い濃度のフッ化ビニリデンを含むフルオロエラストマーを架橋することのできる硬化系が次に開示された。U.S.特許4,035,585及びU.S.特許4,214,060に記述の系においては、臭素含有フルオロモノマーをラジカル発生ペルオキシドおよびトリアリルイソシアヌレートのような架橋助剤の存在下で硬化している。ペルオキシドによって架橋した本発明のフルオロポリマーは、加工性および物理特性においてこれらのものより進歩を示す。

鎖末端にヨード基を持つフルオロエラストマーは、U.S.特許4,243,770に記述されているとおり、ヨウ素含有フルオロカーボン又はクロロフルオロカーボン連鎖移動剤の存在下で行うセミアッチ重合により製造されてきた。連鎖移動剤が2個のヨード基を含むとき、および重合が適した条件下で行われたときは、ほとんどのフルオロエラストマー鎖がその末端にヨード基を持っており、そのようなポリマーは、ペルオキシド硬化剤および架橋助剤で処理すると、鎖末端が全部結合されて網

目標物を形成する。U.S.特許4,243,770では、共重合可能なヨウ素含有フルオロモノマーの使用も教示しているが、ヨード部位で広範囲な連鎖移動が起こるので、このモノマーは枝分れ剤のような挙動をし、高い濃度で用いると、ゲル状で加工の困難なフルオロエラストマーを与える。

U.S.特許4,243,770で述べられているセミーパッチ重合は、本質的に遅い。さらに連続高生産性乳重合をヨウド連鎖移動剤の存在下で行うと、ヨウ素による連鎖移動が不十分で、すべての鎖がその両端にヨウド基を有することにはならないので、ペルオキシドによって硬化させた加減ゴムの特性は悪い。それに対して、連続乳重合法で製造した本発明のフルオロポリマーは、優れた特性を持つ製品を与える。本発明の目的は、ペルオキシド硬化剤および架橋助剤と反応し、ポリマー鎖に沿った無作為な所および鎖の末端の両方で架橋されたポリマー網目構造を与えるフルオロエラストマーを提供することである。加工特性の良さと共に優れた強度および圧縮永久変形特性を持つポリマー

フルオロビニルエーテルから成る群より選んだポリマー繰り返し単位で、該単位はフルオロエラストマー中の臭素が0.1-1.0重量%となるのに十分な量の臭素を含む、および

(b) 相補的に、成分(a)および(b)の全重量に基づいて、少なくとも97重量%の：

(1) フッ化ビニリデンのポリマー繰り返し単位、およびそれと共重合可能な1種以上のフルオロオレフィンのポリマー繰り返し単位で、該フルオロオレフィンは炭素数が2-8で少なくとも炭素と同数のフッ素を持ち、任意にペルフルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテルのポリマー繰り返し単位、又は

(2) 32-60モル%の四フッ化エチレンのポリマー繰り返し単位、20-40モル%のペルフルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテルの繰り返し単位、および10-40モル%のエチレンのポリマー繰り返し単位、から成る。

本発明の他の態様によれば、ペルオキシドー硬

を提供することは、本発明の利点である。該ペルオキシド硬化性ポリマーの連続高生産性製造法を提供することも、本発明のさらなる目的である。本発明のこれら、および他の目的、特徴および利点は、下記の本発明の説明で明らかになるであろう。

発明の要約

本発明は、式 RIn 、[式中、 R は、炭素数1-8フルオロカーボンおよびクロロフルオロカーボンから成る群より選ばれた基であり、 I はヨウ素であり、 n は1または2である]のヨウ素化合物の存在下で連続乳重合により製造されたペルオキシド硬化性フルオロエラストマーを提供するものである。ヨウ素は、フルオロエラストマーの實質的な数の末端位に結合している。ヨウ素化合物の量は、フルオロエラストマー中のヨウ素が少なくとも0.1重量%となるのに十分な量である。組成は、

(a) 成分(a)および(b)の全重量に基づいて、最高3重量%の、フルオロオレフィンおよび

化性フルオロエラストマーの製造のための連続乳重合法が提供される。

発明の詳細な説明

本発明に従い、0.1-1.0重量%、好ましくは0.1-0.5重量%のヨウ素を含み、ポリマーが0.1-1.0重量%、好ましくは0.15-0.6重量%の臭素を含むような量の臭素を含むモノマー成分のポリマー繰り返し単位がポリマー鎖に沿って無作為に配列する位置にある、ペルオキシド硬化性フルオロエラストマーが提供される。成分(a)として特に好ましいのは、以下BTFBとよぶ 4-ブromo-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1 である。フルオロエラストマー鎖に沿って無作為にある臭素硬化部位の外に、本発明にはポリマー鎖の末端位にあるヨウ素架橋部位が含まれる。これは、 RIn 、[式中、 R は炭素数1-8のフルオロカーボンおよびクロロフルオロカーボン基であり、 I はヨウ素であり、 n は1または2である]で表されるヨウ素化合物の存在下で、上記のモノマーをラジカル共重合させ

ることにより得られる。ラジカル開始共重合の過程では、ヨウ素化合物は、連鎖移動剤として働き、テロメリゼーション重合が起きて動き易いヨウ素含有鎖末端ができ、ヨウ素化合物の残基はポリマー鎖の他の末端に結合する。従って、ヨウ素化合物が2個のヨウ素基をもつと、フルオロエラストマー鎖は両端にヨウ素基をもつことができる。RIn 化合物の適した例は、ペルハロゲン化二ヨウ化物、例えば 1,3-ジヨードペルフルオロー-n-プロパン、1,4-ジヨードペルフルオロー-n-ブタン、および 1,5-ジヨード-2,4-ジクロロペルフルオロー-n-ペンタンおよび当業者に公知の他の化合物である。1,4-ジヨードペルフルオロー-n-ブタンが特に好ましい。

ヨウ素化合物の使用量は、広い範囲の連鎖移動を起こし、実質的量のヨウ素末端基を導入するのに十分な量である。ヨウ素化合物の連鎖移動効率が非常に高いので、レオロジー、および加工特性として望ましい低い配合物粘度、および比較的狭い

に記載されている他の多くの化合物がある。本発明に有用な臭素化フルオロビニル エーテルには、U.S. 特許 4,745,165 に挙げられている CF_3Br 、 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ のような $\text{CF}_3\text{Br}-\text{Rf}-\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、および U.S. 特許 4,584,882 に挙げられている $\text{ROCF}=\text{CFBr}$ または $\text{ROCF}=\text{CF}_2$ 、[ここで R は、低級アルキル基またはフルオロアルキル基である]、例えば $\text{CH}_3\text{OCF}=\text{CFBr}$ または $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CFBr}$ が含まれる。臭素含有単位は、価格および入手し易さの他に主なモノマーとの共重合し易さ及び、枝分かれ傾向の低さに基づいて選ぶ。

本発明のいくつかの有用な具体化例は、フルオロエラストマー中の成分(b)(1)の組成が異なる。そのような組成のあるものは、フッ化ビニリデンのポリマー繰り返し単位およびヘキサフルオロプロピレンまたはペンタフルオロプロピレンのポリマー繰り返し単位を含んでいる。他の組成において、成分(b)(1)は、フッ化ビニリデンの繰り返し単位、四フッ化エチレンの繰り返し単位およびヘ

キサフルオロプロピレンまたはペンタフルオロプロピレンのポリマー繰り返し単位を含んでいる。

フルオロエラストマー中のヨウ素の濃度は、重合媒体中の RIn の濃度、および重合条件に依存し、連鎖移動効率に影響する。フルオロエラストマー中のヨウ素含有量の下限は、おおよそペルオキシド硬化速度および加硫特性への影響が出てくる点である。RIn の濃度が高くなるとポリマーの分子量および粘度は低くなるので、フルオロエラストマー中のヨウ素含有量の上限は、おおよそポリマーの粘度の実際の下限に対応する。ヨウ素含有量の上限はまた、硬化の最も望ましい状態にも関連する。

本発明のポリマーは、フルオロエラストマーの成分(a)の臭素含有単位によって導入された臭素硬化部位を含む。この単位は、別のハロゲン、好ましくはフッ素を含む臭素含有オレフィンで良い。例としては、プロモトリフルオロエチレン、4-プロモ-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1 および前記で引用したU.S. 特許 4,035,565

ヘキサフルオロプロピレンまたはペンタフルオロプロピレンのポリマー繰り返し単位を含んでいる。さらに別の本発明の組成は、フッ化ビニリデンの繰り返し単位、ペルフルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテルのポリマー繰り返し単位、および四フッ化エチレンの繰り返し単位を含んでおり、任意にヘキサフルオロプロピレンの繰り返し単位も含んでいる。

特に、および上記具体化例に関し、成分(b)(1)は30-65重量%、好ましくは30-60重量%のフッ化ビニリデン単位；20-45重量%、好ましくは25-40重量%のヘキサフルオロプロピレン単位；および0-35重量%、好ましくは10-30重量%の四フッ化エチレン単位を含んでいて良い。代わりに、成分(b)(1)はまた、15-65重量%、好ましくは25-60重量%のフッ化ビニリデン単位；0-55重量%、好ましくは5-40重量%四フッ化エチレン単位；及び25-45重量%、好ましくは30-45重量%の、式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFXO})$ 、Rf

〔ここでXはFまたはトリフルオロメチルであり、 n は0-5であり、 R_1 は炭素数1-6のペルフルオロアルキル基である〕のペルフルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテル単位を含んでも良い。好ましいペルフルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテルは、以下PMVEと呼ぶペルフルオロ(メチルビニルエーテル)である。また、PMVEは、ペルフルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテルの全含有量がポリマー中で15-35モル%以内であれば、他のペルフルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテルとの混合物として使用しても良い。

有用な具体化例において成分(b)(2)は、10-40モル%、好ましくは20-40モル%のエチレン単位；32-60モル%の四フッ化エチレン単位；および20-40モル%、好ましくは20-35モル%の式 $CF_2=CFX$ (CF_3 , CF_2O , CF_2R_1)、 R_1 〔ここで、XはFまたはトリフルオロメチルであり、 n は0-5であり、 R_1 は炭素数1-6のペルフルオロアルキル基である〕のペルフル

により発生させる。開始剤の量は十分少なくし、ヨウ素末端基が開始剤フラグメントからのものより多くなるようにする。これが望ましい低いポリマー粘度を生じ、良い流れ特性及び良い加硫特性、圧縮永久変形特性に寄与する。ポリマー分散液は、アンモニウム ペルフルオロオクタノエートのような不活性界面活性剤を用い、通常水酸化ナトリウムのような塩基またはりん酸二ナトリウムのような緩衝液を加えて、pHを3-7に制御することにより安定化させる。重合後、未反応のモノマーは、減圧下の露発により反応器流出樹脂から除去する。ポリマーは、ラテックスから凝集により、例えば酸を加えてpHを約3とし、硝酸カルシウム、硫酸マグネシウム、またはアルミニウム硫酸カリウムのような塩の水溶液を加えて回収し、ポリマーからしょう油を分離し、水で洗浄し湿潤ポリマーを乾燥する。

ここに記述した方法で製造したフルオロエラストマーは、一般に遊離ラジカル法により硬化する。硬化性組成物は、ポリマーおよび硬化温度で遊離

フルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテル単位からなる。好ましいペルフルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテルは、PMVEである。また、PMVEは、ペルフルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテルの全含有量がフルオロエラストマー中で15-35モル%以内であれば、他のペルフルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテルとの混合物として使用しても良い。U.S.特許 4,684,045 において種種のペルフルオロアルキル ペルフルオロビニル エーテルが開示されており、ここに参照として引用する。

ここに記述したエラストマーは、連続攪拌タンク反応器中の遊離ラジカル乳化重合により製造する。重合温度は、40-130°C、好ましくは70-115°Cで良く、圧力は2-8MPa、および停留時間は10-240分で良い。フッ化ビニリデン コポリマーの場合は、20-60分の停留時間が好ましい。遊離ラジカルは、過硫酸アンモニウムのような水溶性開始剤を用い、熱分解または亜硫酸ナトリウムのような還元剤との反応

ラジカルを発生するペルオキシドからなる。硬化前に組成物を高温で加工しなければならない場合には、50°C以上の温度で分解するジアルキルペルオキシドが特に好ましい。多くの場合、3級炭素原子がペルオキシ酸基に結合した、ジ-tert-ブチルペルオキシドの使用が好まれる。この種の最も有用なペルオキシドには、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3及び2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサンが含まれる。他のペルオキシドは、ジクミルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルベンゾエート、およびジ〔1,3-ジメチル-3-(tert-ブチルペルオキシ)ブチル〕カーボネートなどの化合物から選ぶことができる。

最終生成物にする前に通常組成物に配合することのできる他の材料は、ペルオキシドと共に働き有用な硬化を与えることのできる多不飽和化合物から成る助剤である。このような架橋助剤は、コポリマー量の0.5-10重量%、好ましくは約

1-7重量%の量で加えることができ、以下の化合物の1種類以上で良い：トリアリル シアヌレート；トリアリル イソシアヌレート；トリ（メタリル）イソシアヌレート；トリス（ジアリルアミン）-s-トリアジン；トリアリル ホスファイト；N,N-ジアリルアクリルアミド；ヘキサリル ホスホルアミド；N,N,N',N'-テトラリル テトラフタルアミド；N,N,N',N'-テトラリルマロンアミド；トリビニルイソシアヌレート；2,4,6-トリビニル メチルトリシロキサン；およびトリ（5-ノルボルネン-2-メチレン）-シアヌレート。特に有用なのは、以下TACと呼ぶトリアリル イソシアヌレートである。

任意に2価の金属酸化物または2価の金属水酸化物から選んだ少なくとも1種の金属化合物を製造中または硬化前にフルオロエラストマーと配合することが多い。そのような化合物が存在すると、ポリマーの耐熱老化性および熱安定性が改良される。代表的金属化合物には、マグネシウム、亜鉛、

上記で述べたとおり、本発明のフルオロエラストマー組成物は、ラジカル-活性異素部位が無作為にポリマー鎖に沿って結合し、ヨウ素化部位が鎖末端にあるという独特の構造を持つ。従ってこのフルオロエラストマーを有機ペルオキシドおよび連鎖補助剤の作用で架橋すると、射出成型シャフトシール、ガスケットおよび他の成型部品の製造に有用な、強度および圧縮永久歪みが強められ、加工の容易な製品が得られる。

本発明は、以下の例を参照することにより、より十分に理解する事ができるであろう。

実施例

実施例 1

良く攪拌した4.0リットルのステンレス鋼の反応器中で連続乳化重合を行った。脱イオン水11あたり0.48gの過硫酸アンモニウム（APS）、0.30gの水酸化ナトリウム、および0.75gのアンモニウムペルフルオロオクタノエート（FC-143）石鹸を含む水溶液を反応器に滴した。反応器は110°Cに加熱し、水

カルシウムまたは鉛の酸化物および水酸化物が含まれる。酸化物および/または水酸化物と共に弱酸の金属塩も使用できる。代表的な弱酸の塩には、バリウム-、ナトリウム-、カリウム-、鉛-およびカルシウム-ノーステアレート、-ベンゾエート、-カーボネート、-オキサレート、および-ホスファイトがふくまれる。マグネシウムおよび鉛の酸化物が特に好ましい。金属化合物のフルオロエラストマーへの添加量はフルオロエラストマーに対し1-15重量%、好ましくは2-10重量%である。

フルオロエラストマーはまた、カーボンブラック、粘土、シリカおよびタルクなどの通常の充填剤を含むこともできる。他の充填剤、顔料、酸化防止剤、安定剤なども使用できる。弾性を増すためにフルオロエラストマーにカーボンブラックを加えるのは特に有利である。通常100部につき5-50部の量が使用され、特定の量はカーボンブラックの粒径および硬化組成物に留む硬度によって決定する。

溶液は6.0L/hで供給した。反応器は、流出液ラインの背圧制御バルブにより、6.2MPaにて液を満たした状態に保った。30分後、315g/hの四フッ化エチレン（TFE）、389g/hのフッ化ビニリデン（VF₂）、および644g/hのヘキサフルオロプロピレン（HFP）から成る気体モノマー混合物を、ダイヤフラム圧縮機を通して導入することにより反応を開始した。15分後、6.9g/hのBTFBおよび3.4g/hの1,4-ジヨウドベルフルオロブタンの混合物を供給した（合計供給溶液は5.6mL/h）。2時間後から流出分散液を8.5時間集めた。

流出ポリマー分散液をガス抜き器中で大気圧にて残留モノマーと分離した。分散液のpH=4.0であり、15.6重量%の固体を含んでいた。フルオロエラストマーは、希硫酸でpHを約3とし、アルミニウム硫酸ナトリウム溶液で凝集させて分離した。凝集ポリマーを静置し、上澄みしょう液を除去し、ポリマーを水中で2回スラリー化して洗い、濾過した。湿った塊りをエアオープン

中50°-60°Cにて、水分含有量が1%以下になるまで乾燥した。約9Kgのポリマーを回収し、総転化率は81%であつた。ポリマーの組成は、28% TFE、34% VF₂、37% HFP、および0.6% BTFBであり、また0.15%のヨウ素も含んでおり、これはジヨードベルフルオロブタンの形で供給されたものの約90%に相当する。ポリマーは、非晶質フルオロエラストマーであり、示差走査型熱量測定(加熱モード10°C/分、転移の開始)によるガラス転移温度が-9°Cであつた。フルオロエラストマーのメチルエチルケトン中で30°Cで測定した固有粘度は0.36dL/g、Mooney粘度はML-10(100°C)=56であつた。

メチルエチルケトン中の半透膜浸透圧測定法による数平均分子量Mnは、68,100ダルトンと測定された。このデータおよび臭素とヨウ素の分析から、平均ポリマー単位は単位当たり2.1個の臭素および0.9個のヨウ素を含むと計算された。数平均に対する重量平均分子量の比、Mw

0=3.8分であつた。試験試料は、177°Cにて10分プレス加硫し、循環エアオープン中で200°Cにて24時間後加硫した。応力-歪み関係をASTM D-412に従って決定し:100%弾性、M₁₀₀=4.5MPa、破断時の張力、T_b=15.9MPa;破断時の伸び、E_b=260%であつた。ペレットについて空気中にて測定した圧縮永久歪みは、200°Cで70時間後67%であつた。結果を表IおよびIIに記録する。

実施例2及び3

フルオロエラストマー2および3を、良く攪拌した4.0-リットルの反応容器で、実施例1と同様に連続乳重合により製造し、さらに表Iに記述した。硬化フルオロエラストマーの特性は、表IIに示す。

比較例A

BTFBを反応混合物に供給しない点以外は実施例1-3と同様にして、フルオロエラストマーを製造し、表Iに示す特性を持ち、表IIに示す加硫ゴム特性を持つフルオロエラストマーを得た。

Mnは、Waters Associateのゲル透過クロマトグラフィーを用いた135°Cにおけるジメチルアセトアミド溶液中の分子量測定から算出した。データを表Iに示す。

硬化性フルオロエラストマー組成物は、以下の成分を約25°Cに加熱したゴム用二本ロール機上で混合することにより製造した:100部の例1のフルオロエラストマー、30部のMT(N990)カーボンブラック、3部のMaglite Y酸化マグネシウム、3部のTAIC、および3部の"Luferco"101-XLペルオキシド(45%の2,5-ジメチル-2,5-ジ-イソブチルペルオキシ)ヘキサソおよび55%の不活性充填剤)。組成物の硬化特性を、ASTM D-2084に従い、オシレートディスク レオメーター(ODR)を用い、177°Cの硬化時間12分で測定した(1度/アーク)。0.2ジュールのトルク増加(最小値から)に達するのに要する時間、t_s(0.2)、は1.4分であり、12分で達する硬化状態の90%に達するのに要する時間は、t'₉

実施例4-6

HFPのかわりにPMVEを使用し、実施例1と同様にして連続乳重合により、TFE、VF₂、PMVE、およびBTFBの共重合エラストマーを製造した。開始および一般の操作は前例で述べた通りである。重合条件および臭素-ならびにヨウ素-含有 TFE/VF₂/PMVEフルオロエラストマーの特性は、表IIIに示す。硬化フルオロエラストマーの特性は、表IVに示す。

比較例B

改質剤としてジヨードベルフルオロブタンのかわりにイソプロピル アルコールを使用する点以外は実施例4-6と同様にしてフルオロエラストマーを製造し、表IIIに示す特性を持ち、表IVに示す加硫ゴム特性を持つフルオロエラストマーを得た。

実施例7

エチレン、TFE、PMVE、およびBTFBの共重合エラストマーを、実施例1-3と同様にして90°Cにて連続乳重合により製造した。

開始および一般の操作は前例で述べたとおりである。4-リットルの反応器に水溶液を1.2 L/hで供給し、溶質として1.13 g/hの開始剤、1.2 g/hのりん酸二ナトリウム、および7.0 g/hのFC-143石鹼の供給が保たれるようにした。気体モノマーは30 g/hのエチレン、17.8 g/hのTFE、および25.7 g/hのPMVEを供給した。BTFB 硬化部位モノマーは、2.6 g/hで、1.4-ジヨードベルフルオロブタンは1.6 g/hで、3級ブタノール溶液として供給した。4時間の平衡の後、流出分散液を8.5時間集めた。分散液はpH=6.5であり、2.3%の固体を含んでいた。希硝酸を加えて分散液のpHを約3に調節し、硝酸カルシウムを加えてポリマーを凝集させ、実施例1と同様にして洗浄、乾燥した。約3.4 Kgのポリマーを回収し、総収率は72%であった。ポリマーの組成は、8.7%のエチレン、46%のTFE、44%のPMVE、および0.7%のBTFBであり、0.16%のヨウ素を含んでいた。

いて空気中にて測定した圧縮永久歪みは、200°Cで70時間後58%であった。

表1

実施例	1	2	3	比較例A
水溶液、L/h	8	4	4	4
APS、g/h	2.87	1.6	1.16	1.6
NaOH、g/h	1.8	1.2	0.8	1.2
FC-143、g/h	4.5	4	4	4
I(CF ₃) ₂ I、g/h	3.4	3.8	4.4	3.8
モノマー供給、g/h				
TFE	315	242	217	254
VF2	389	299	268	316
HFP	644	489	437	523
BTFB	6.9	5.3	4.8	—
分散液				
%固体	15.6	17.8	15.7	18.6
pH	4.0	3.9	3.2	4.1
重合速度、g/h	1097	857	738	906
収率、%	81	82	79	83

硬化性フルオロエラストマー組成物、は以下の成分を約25°Cに加熱したゴム用二本ロール機上で混合することにより製造した：100部のフルオロエラストマー、30部のMT(N990)ブラック、3部のリサーチ、3部のトリアリルイソシアネレート、および3部の“Lupercel” 101-XLベルオキシド(45%の1.5-ジメチル-1.5-ジ(1-ブチルベルオキシ)ヘキサン および55%の不活性充填剤)。組成物の硬化特性を、ASTM D-2084に従い、オシレートディスク レオメーター(ODR)を用い177°Cの硬化時間12分で測定し、以下の値を得た： $M_L=0.45$ ジュール、 $M_H=3.05$ ジュール、 $t_{(0.2)}=1.4$ 分および $t_{90}=7.2$ 分。試験試料は、177°Cにて15分プレス加硫し、循環エアオープン中で232°Cにて24時間、後加硫した。応力-歪み関係をASTM D-412に従って決定し：100%弾性、 $M_{100}=5.0$ MPa、 $T_g=13.1$ MPaおよび破壊時の伸び、EB=220%であった。ペレットにつ

ポリマー組成、重量%

VF2	34	34	35	34
TFE	28	27	28	27
HFP	37	38	36	38
BTFB	0.63	0.62	0.65	—
%Br	0.24	0.24	0.25	0
%I	0.15	0.2	0.25	0.2
1粘度				
ML-10(100°C)	56	54	37	52
固有粘度	0.36	0.36	0.36	0.34

浸透圧法によるMn、ダルトン

	68100	76900	66300	70000
Mw/Mn、GPCによる	2.1	1.9	1.9	1.8
Br/鎖	2.1	2.3	2.1	0
I/鎖	0.9	1.5	1.8	1.2
DSC: Tg, °C	-9	-10	-13	-8

表 I I

実施例	1	2	3	比較例A
配合、phr				
MT ブラック	30	30	30	30
マグライト Y	3	3	3	3
ペルオキシド	3	3	3	3
TAIC	3	3	3	3

TB, MPa	16.9	17.6	18.5	17.6
EB, %	260	200	180	230

圧縮永久歪み、(%) ペレット

70h/200°C	67	46	38	59
-----------	----	----	----	----

ODR, 177°C

ML, ジュール	0.34	0.57	0.34	0.57
MH, ジュール	2.83	5.42	5.99	5.31
t _s (0.2), 分	1.4	1.2	1.2	1.2
t ₁ 90, 分	3.8	3.5	3.0	2.5

プレス加硫、分/177°C 10 10 10 10

後加硫 24時間、温度、°C

	200	200	200	200
--	-----	-----	-----	-----

応力-歪み

M100, MPa	4.5	6.4	7.8	5.8
-----------	-----	-----	-----	-----

表 I I I

実施例	4	5	6	比較例B
水溶液、L/h	6	6	6	6
APS, g/h	2.12	2.12	2.21	3.77
NaOH, g/h	0.8	0.8	1	2.0
FC-143, g/h	4	4	4	4
I(CF ₃) ₂ I, g/h	8.4	5.6	4.2	0
イソプロピル アルコール、 g/h	-	-	-	1.35
モノマー供給、g/h				
TFE	341	365	363	407
VF2	497	496	504	570
PMVE	655	645	647	695
BTFB	11.3	11.3	16.9	18.0
分散液				
%固体	18.7	18.5	18.7	21.1
pH	3.6	3.3	4.0	4.7
重合速度、g/h	1377	1354	1373	1589
転化率、%	91	89	89	94

ポリマー組成、重量%

VF2	35	35	35	35
TFE	24	26	25	25
PMVE	40	38	38	39
BTFB	0.82	0.83	1.23	1.13
%Br	0.32	0.32	0.47	0.44
%I	0.30	0.22	0.15	0

粘度

ML-10(100°C)	18	32	50	74
固有粘度	0.39	0.43	0.47	0.57

浸透圧法によるMn, グルトン

	57200	70000	87000	-
--	-------	-------	-------	---

Mw/Mn, GPCによる

	1.8	2.0	2.2	-
--	-----	-----	-----	---

Br/鎖

	2.3	2.8	5.2	-
--	-----	-----	-----	---

I/鎖

	1.5	1.3	1.2	-
--	-----	-----	-----	---

DSC: Tg, °C

	-27	-37	-26	-23
--	-----	-----	-----	-----

表IV

実施例	4	5	6	比較例A
配合、phr				
MT ブラック	30	10	30	30
Nyad 400 (カルシウム シリケート)	-	25	-	-
マグライト Y	3	3	3	3
ペルオキシド	1.5	1.5	1.5	3
TALC	1.5	1.5	1.5	1.5
ODR, 177°C				
ML, ジュール	0.15	-	0.66	0.99
MH, ジュール	5.31	-	5.31	3.25
t _s (0.2), 分	1.3	-	1.1	1.4
t' 90, 分	3.4	-	3.8	6.1
プレス加硫、分/177°C	10	6	10	10
後加硫 24時間、温度、°C	200	200	200	200

に十分な量であり、

(a) 成分(a)および(b)の全重量に基づいて、最高3重量%の、フルオロオレフィンおよびフルオロビニルエーテルから成る群より選んだポリマー繰り返し単位、ここで該単位はフルオロエラストマー中の臭素が0.1-1.0重量%となる量の臭素を含む；および

(b) 相補的に、成分(a)および(b)の全重量に基づいて、少なくとも97重量%の：

(1) フッ化ビニリデンのポリマー繰り返し単位、およびそれと共重合可能な1種以上のフルオロオレフィンのポリマー繰り返し単位、ここに該フルオロオレフィンは炭素数が2-8で少なくとも炭素と同数のフッ素を持つ、および任意にベルフルオロアルキル ベルフルオロビニル エーテルのポリマー繰り返し単位、又は

(2) 32-60モル%の四フッ化エチレンのポリマー繰り返し単位、20-40モル%のベルフルオロアルキル ベルフルオロビニル エーテルの繰り返し単位、および10-40モル%

応力-歪み

M100, MPa	5.2	4.7	5.6	3.1
TB, MPa	14.0	11.2	13.4	10.8
EB, %	180	250	160	250

圧縮永久歪み、(%) ペレット

70h/200°C	33	-	33	57
-----------	----	---	----	----

本発明の主たる特徴および態様は以下のとおりである。

1. 式 RIn , [式中、Rは炭素数1-8のフルオロカーボンおよびクロロフルオロカーボンから成る群より選ばれた基であり、Iはヨウ素であり、nは1または2である]のヨウ素化合物の存在下で連続乳化重合により製造したペルオキシド硬化性フルオロエラストマーであって、該ヨウ素がフルオロエラストマーの実質的な数の末端位に結合し、ヨウ素化合物の量はフルオロエラストマー中のヨウ素が少なくとも0.1重量%となるの

のエチレンのポリマー繰り返し単位、

から成る事を特徴とする組成物。

2. フルオロエラストマーが0.1-0.5重量%のヨウ素を含む第1項記載の組成物。

3. フルオロエラストマーが0.15-0.6重量%の臭素を含む第1項記載の組成物。

4. (a)のフルオロオレフィンが4-ブromo-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1である第1項記載の組成物。

5. (a)のフルオロビニル エーテルが式、 $CF_3Br-R-O-CF=CF_2$ または $RO-CF=CFBr$, [式中、Rは低級アルキル基またはフルオロアルキル基である]を有する第1項記載の組成物。

6. (b)(1)がフッ化ビニリデンのポリマー繰り返し単位、およびヘキサフルオロプロピレンおよびペンタフルオロプロピレンから成る群より選んだフルオロオレフィンのポリマー繰り返し単位を含むことを特徴とする第1項記載の組成物。

7. (b)(1)がフッ化ビニリデンのポリマ

一繰り返し単位、および四フッ化エチレンのポリマー繰り返し単位、およびヘキサフルオロプロピレンおよびペンタフルオロプロピレンから成る群より選んだフルオロオレフィンのポリマー繰り返し単位を含むことを特徴とする第1項記載の組成物。

8. (b)(1)が30-65重量%のフッ化ビニリデンのポリマー繰り返し単位、および0-35重量%の四フッ化エチレンのポリマー繰り返し単位、および20-45重量%のヘキサフルオロプロピレンのポリマー繰り返し単位を含むことを特徴とする第7項記載の組成物。

9. (b)(1)が30-60重量%のフッ化ビニリデンのポリマー繰り返し単位、および10-30重量%の四フッ化エチレンのポリマー繰り返し単位、および25-40重量%のヘキサフルオロプロピレンのポリマー繰り返し単位を含むことを特徴とする第7項記載の組成物。

10. (b)(1)がフッ化ビニリデンのポリマー繰り返し単位、ペルフルオロアルキルペル

フロビニルエーテルが、式、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{CFXO}))_m\text{R}$ 、【式中、XはFまたはトリフルオロメチルであり、nは0-5でありRは炭素数1-6のペルフルオロアルキル基である】を有することを特徴とする第1項記載の組成物。

14. ペルフルオロアルキルペルフロロビニルエーテルがペルフルオロ（メチルビニルエーテル）である第13項記載の組成物。

15. (b)(1)が2種類のペルフルオロアルキルペルフロロビニルエーテルを含み、1種類がペルフルオロ（メチルビニルエーテル）であり、フルオロエラストマー中のペルフルオロアルキルペルフロロビニルエーテルの総含有量が15-35モル%であることを特徴とする第1項記載の組成物。

16. 成分(b)(2)が32-60モル%の四フッ化エチレンのポリマー繰り返し単位、20-40モル%のペルフルオロアルキルペルフロロビニルエーテルのポリマー繰り返し単位、および10-40モル%のエチレンのポリマー繰り返し単位

ルオロビニルエーテルのポリマー繰り返し単位、四フッ化エチレンのポリマー繰り返し単位、および任意にヘキサフルオロプロピレンのポリマー繰り返し単位を含むことを特徴とする第1項記載の組成物。

11. (b)(1)が15-65重量%のフッ化ビニリデンのポリマー繰り返し単位、および0-55重量%の四フッ化エチレンのポリマー繰り返し単位、および25-45重量%のペルフルオロアルキルペルフロロビニルエーテルのポリマー繰り返し単位を含むことを特徴とする第10項記載の組成物。

12. (b)(1)が25-60重量%のフッ化ビニリデンのポリマー繰り返し単位、および5-40重量%の四フッ化エチレンのポリマー繰り返し単位、および30-45重量%のペルフルオロアルキルペルフロロビニルエーテルのポリマー繰り返し単位を含むことを特徴とする第10項記載の組成物。

13. (b)(1)のペルフルオロアルキルペルフロロビニルエーテルを含むことを特徴とする第1項記載の組成物。

17. 成分(b)(2)が32-60モル%の四フッ化エチレンのポリマー繰り返し単位、20-35モル%のペルフルオロアルキルペルフロロビニルエーテルのポリマー繰り返し単位、および20-40モル%のエチレンのポリマー繰り返し単位を含むことを特徴とする第1項記載の組成物。

18. (b)(2)のペルフルオロアルキルペルフロロビニルエーテルが、式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}(\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{CFXO}))_m\text{R}$ 、【式中、XはFまたはトリフルオロメチルであり、nは0-5でありRは炭素数1-6のペルフルオロアルキル基である】を有することを特徴とする第1項記載の組成物。

19. ペルフルオロアルキルペルフロロビニルエーテルがペルフルオロ（メチルビニルエーテル）である第18項記載の組成物。

20. (b)(2)が2種のペルフルオロアルキルペルフロロビニルエーテルを含み、1種がペルフルオロ（メチルビニルエーテル）であり、フルオロエラストマー中のペルフルオロアルキルペル

ルオロビニルエーテルの総含有量が15-35モル%であることを特徴とする第1項記載の組成物。

21. ヨウ素化合物がベルハロゲン化二ヨウ化物である第1項記載の組成物。

22. ベルハロゲン化二ヨウ化物を、

1,3-ジヨードベルフルオロ-n-プロパン、

1,4-ジヨードベルフルオロ-n-ブタン、

1,3-ジヨード-2-クロロベルフルオロ-n-プロパンおよび

1,5-ジヨード-2,4-ジクロロベルフルオロ-n-ペンタン から成る群より選ぶことを特徴とする第21項記載の組成物。

23. 実質的な数の鎖がヨード基によって末端を形成しているベルオキシド-硬化性フルオロエラストマー製造のための連続乳重合法であって、

(a) 成分(a)および(b)の全重量に基づいて最高3重量%の、フルオロオレフィンおよびフルオロビニルエーテルから成る群より選んだポリマー繰り返し単位で、ここに該単位はフルオロエラストマー中の臭素が0.1-1.0重量%となる

24. 成分(a)が4-ブromo-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1である第23項記載の方法。

25. ヨウ素化合物がベルハロゲン化二ヨウ化物である第23項記載の方法。

26. ベルハロゲン化二ヨウ化物を、

1,3-ジヨードベルフルオロ-n-プロパン、

1,4-ジヨードベルフルオロ-n-ブタン

1,3-ジヨード-2-クロロベルフルオロ-n-プロパンおよび

1,5-ジヨード-2,4-ジクロロベルフルオロ-n-ペンタン から成る群より選ぶことを特徴とする第25項記載の方法。

量の臭素を含む：および

(b)成分(a)および(b)の全重量に基づいて少なくとも97重量%の：

(1) フッ化ビニリデンのポリマー繰り返し単位、およびそれと共重合可能な1種以上のフルオロオレフィンのポリマー繰り返し単位、ここに該フルオロオレフィンは炭素数が2-8で少なくとも炭素と同数のフッ素を持つ、および任意にベルフルオロアルキル ベルフルオロビニル エーテルのポリマー繰り返し単位、又は

(2) 32-60モル%の四フッ化エチレンのポリマー繰り返し単位、20-40モル%のベルフルオロアルキル ベルフルオロビニル エーテルの繰り返し単位、および10-40モル%のエチレンのポリマー繰り返し単位、をラジカル発生源および式 RIn [式中、Rは炭素数1-8で、フルオロカーボンおよびクロロフルオロカーボンより選び、nは1又は2である] で表されるヨウ素化合物の存在下で共重合させることを特徴とする方法。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田 島 平 吉

外1名

